

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-232026

(43)Date of publication of application : 22.08.2000

(51)Int.Cl.

H01F 41/02
B22F 3/24
H01F 1/08
// C22C 38/00

(21)Application number : 11-226699

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO
LTD

(22)Date of filing : 10.08.1999

(72)Inventor : NISHIUCHI TAKESHI
YOSHIMURA MASAYUKI
KIKUI FUMIAKI

(30)Priority

Priority number : 10262476	Priority date : 31.08.1998	Priority country : JP
10279507	01.10.1998	JP
10286628	08.10.1998	JP
10303731	26.10.1998	JP
10349915	09.12.1998	JP

(54) MANUFACTURE OF Fe-B-R PERMANENT MAGNET HAVING CORROSION-RESISTING COATING**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a method for easily and inexpensively manufacturing an Fe-B-R permanent magnet, whose magnet surface has a corrosion resisting coating with superior adhesiveness with the magnet for developing stable high magnetic characteristics without deteriorating the magnetic characteristics, even when this magnet is left as it is for a long time at high temperature and high humidity condition of 80° C temperature and relative humidity of 90%, without subjecting the magnet to plating treatment or treatment using hexavalent chromium.

SOLUTION: An Fe-B-R permanent magnet and a metallic piece are placed in a treatment vessel, and vibration is applied to them in the treatment container, and/or they are stirred so that a metallic coating can be formed on the magnetic surface. Then, sol solution obtained through hydrolytic reaction and polymer reaction of a metallic compound being the material of a metallic oxide coating is applied on the metallic coating, and heat treatment is carried out so that the metallic oxide coating can be formed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-232026

(P2000-232026A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 F 41/02		H 0 1 F 41/02	G 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/24		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 4 0
H 0 1 F 1/08		B 2 2 F 3/24	1 0 2 Z 5 E 0 6 2
// C 2 2 C 38/00	3 0 3	H 0 1 F 1/08	B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-226699

(22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)

(31) 優先権主張番号 特願平10-262476

(32) 優先日 平成10年8月31日 (1998.8.31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-279507

(32) 優先日 平成10年10月1日 (1998.10.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-286628

(32) 優先日 平成10年10月8日 (1998.10.8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 西内 武司

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 吉村 公志

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性皮膜を有する F e - B - R 系永久磁石の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 めっき処理や六価クロムを用いる処理などを行うことなく、簡易に、低コストで、磁石との密着性に優れ、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、安定した高い磁気特性を発揮させることができる耐食性皮膜を磁石表面に有する F e - B - R 系永久磁石の製造方法を提供すること。

【解決手段】 F e - B - R 系永久磁石と金属片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することにより、磁石表面に金属皮膜を形成した後、前記金属皮膜の上に、金属酸化物皮膜の原料となる金属化合物の加水分解反応と重合反応によって得られるゾル液を塗布し、熱処理して金属酸化物皮膜を形成することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe-B-R系永久磁石と金属片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することにより、磁石表面に金属皮膜を形成した後、前記金属皮膜の上に、金属酸化物皮膜の原料となる金属化合物の加水分解反応と重合反応によって得られるゾル液を塗布し、熱処理して金属酸化物皮膜を形成することを特徴とする磁石表面に金属皮膜を介して金属酸化物皮膜を有する永久磁石の製造方法。

【請求項2】 Al、Sn、Znから選ばれる少なくとも一つの金属成分からなる金属皮膜を形成するための金属片を用いることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 針状または円柱状で、大きさ（長径）0.05mm～10mmの金属片を用いることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 金属皮膜の膜厚が0.01μm～1μmであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 Al酸化物、Si酸化物、Zr酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜を形成するためのゾル液を用いることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物皮膜を形成するためのゾル液を用いることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 金属酸化物皮膜の膜厚が0.01μm～10μmであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項8】 金属酸化物皮膜が含有するCの含量が50ppm～1000ppmであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項9】 金属酸化物皮膜が非晶質を主体とする金属酸化物からなることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐食性皮膜を有するFe-B-R系永久磁石の製造方法に関する。より詳細には、めっき処理や六価クロムを用いる処理などを行うことなく、簡易に、低コストで、磁石との密着性に優れ、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、安定した高い磁気特性を発揮させることができる耐食性皮膜を磁石表面に有するFe-B-R系永久磁石の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Fe-B-Nd系永久磁石に代表されるFe-B-R系永久磁石は、Sm-Co系永久磁石に比べて、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高

い磁気特性を有していることから、種々の用途で実用化されている。しかしながら、Fe-B-R系永久磁石は、反応性の高いRとFeを含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理も行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染するおそれがある。

10 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の点に鑑み、Fe-B-R系永久磁石の耐食性を改善するため、磁石表面に無電解めっき法や電気めっき法のような湿式めっき法によって耐食性を有する金属めっき皮膜を形成した磁石が既に提案されている（特公平3-74012号公報参照）。しかしながら、この方法では、めっき処理の前処理で用いられる酸性溶液やアルカリ性溶液が磁石孔内に残留し、磁石が時間の経過とともに腐食することがある。また、該磁石は耐薬品性に劣るため、めっき処理時に磁石表面が腐食することがある。さらに、上記のように磁石表面に金属めっき皮膜を形成しても、温度60℃×相対湿度90%の条件下での耐食性試験を行うと、100時間後にその磁気特性が初期値よりも10%以上劣化することがある。

20

【0004】また、Fe-B-R系永久磁石の表面にリン酸塩皮膜やクロム酸塩皮膜などの耐酸化性化成皮膜を形成する方法も提案されているが（特公平4-22008号公報参照）、この方法で得られる皮膜は磁石との密着性の点では優れるものの、温度60℃×相対湿度90%の条件下での耐食性試験を行うと、300時間後にその磁気特性が初期値よりも10%以上劣化することがある。

30

【0005】また、Fe-B-R系永久磁石の耐食性を改善するために提案された、気相成長法によってAl皮膜を形成した後、クロム酸塩処理する方法、いわゆるアルミクロメート処理方法（特公平6-66173号公報参照）は、磁石の耐食性を著しく改善するものである。しかしながら、この方法に用いるクロム酸塩処理は、環境上望ましくない六価クロムを用いるため、廃液処理方法が複雑である。また、この方法によって得られる皮膜は、微量ながら六価クロムを含有するため、磁石の取り扱い時における人体に対する影響も懸念される。

40

【0006】一方、Fe-B-R系永久磁石表面に金属を主成分とする下地層を形成し、下地層の表面にガラス層を形成する方法が提案されているが（特開平1-165105号公報参照）、湿式めっき法を用いて下地層を形成したのでは、既に述べたように磁石が時間の経過とともに腐食することがある。たとえば、真空蒸着法などのような気相めっき法を用いて下地層を形成すれば、このような問題もなく、耐食性に優れた磁石を提供するこ

50

とが可能となる。しかしながら、気相めっき処理を行うためには大型の装置が必要となり、しかもその装置は高価である。また、前処理として、磁石表面の清浄化処理を必要としたり、Al、Sn、Znなどの易酸化性金属を主成分とする下地層を形成するためには、きわめて高い真空度が要求されるので、長時間の真空引き処理を必要とするなど、製造工程上の煩雑さや長時間化は否めない。

【0007】そこで、本発明においては、めっき処理や六価クロムを用いる処理などを行うことなく、簡易に、低コストで、磁石との密着性に優れ、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、安定した高い磁気特性を発揮させることができる耐食性皮膜を磁石表面に有するFe-B-R系永久磁石の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の点に鑑みて種々の検討を行った結果、Fe-B-R系永久磁石と金属片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌すると、金属片から生成される金属微粉が磁石表面に被着し、磁石表面に該金属微粉を構成源とする金属皮膜を形成することができること、また、金属皮膜の上にゾルーゲル成膜法によって金属酸化皮膜を形成すると、該金属酸化皮膜は磁石上に強固に密着して磁石の耐食性が向上すること、さらに、ゾルーゲル成膜法を採用することによって人体や環境への影響を大幅に低減することができること、しかもその製造方法は、非常に簡便なものであることを知見した。

【0009】本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、本発明の磁石表面に金属皮膜を介して金属酸化皮膜を有する永久磁石の製造方法は、請求項1記載の通り、Fe-B-R系永久磁石と金属片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することにより、磁石表面に金属皮膜を形成した後、前記金属皮膜の上に、金属酸化皮膜の原料となる金属化合物の加水分解反応と重合反応によって得られるゾル液を塗布し、熱処理して金属酸化皮膜を形成することを特徴とする。また、請求項2記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、Al、Sn、Znから選ばれる少なくとも一つの金属成分からなる金属皮膜を形成するための金属片を用いることを特徴とする。また、請求項3記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、針状または円柱状で、大きさ

(長径)0.05mm～10mmの金属片を用いることを特徴とする。また、請求項4記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、金属皮膜の膜厚が0.01μm～1μmであることを特徴とする。また、請求項5記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法におい

て、Al酸化物、Si酸化物、Zr酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜を形成するためのゾル液を用いることを特徴とする。また、請求項6記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化物皮膜を形成するためのゾル液を用いることを特徴とする。また、請求項7記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、金属酸化物皮膜の膜厚が0.01μm～10μmであることを特徴とする。また、請求項8記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、金属酸化物皮膜が含有するCの含量が50ppm～1000ppmであることを特徴とする。また、請求項9記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、金属酸化物皮膜が非晶質を主体とする金属酸化物からなることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、Fe-B-R系永久磁石と金属片を処理容器内に入れ、前記処理容器内にて、両者に振動を加え、および／または両者を攪拌することにより、磁石表面に金属皮膜を形成する方法について説明する。

【0011】金属片は所望する金属皮膜の金属成分に対応したものをいれればよく、たとえば、Al、Sn、Zn、Cu、Fe、Ni、Co、Tiから選ばれる少なくとも一つの金属成分からなる金属片が挙げられる。この内、焼結磁石に対して効率良く金属皮膜を形成することができる金属成分はAl、Sn、Znである。金属片は単一金属からなるものであってもよいし、合金からなるものであってもよい。また、異なる金属成分の金属片を複数用いて、複数の金属成分からなる金属皮膜を形成してもよい。金属片は針状(ワイヤー状)、円柱状、塊状など様々な形状のものをいれることができるが、金属皮膜の構成源となる金属微粉を効率よく生成させるためなどの観点から、末端が鋭利な針状や円柱状のものをいれることが望ましい。金属片の大きさ(長径)は、金属皮膜の構成源となる金属微粉を効率よく生成させるためなどの観点から、0.05mm～10mmが望ましいが、より望ましくは0.3mm～5mmであり、さらに望ましくは0.5mm～3mmである。金属片は同一形状・同一寸法のものを用いてもよく、異形状・異寸法のもの混合して用いてもよい。

【0012】磁石と金属片に対する、振動および／または攪拌は、両者が酸化腐食されやすいことに配慮して、乾式的に行うことが望ましく、大気雰囲気中、常温において行うことができる。本発明において用いる処理容器は、複雑な装置のものを必要とせず、たとえば、パレル装置の処理室などでよい。パレル装置は回転式、振動式、遠心式など、公知の装置を用いることができる。回転式の場合、その回転数は20rpm～50rpmとすることが望ましい。振動式の場合、その振動数は50Hz

$z \sim 100 \text{ Hz}$ 、振動振幅は $0.3 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ とすることが望ましい。遠心式の場合、その回転数は $70 \text{ rpm} \sim 200 \text{ rpm}$ とすることが望ましい。処理容器内に入れる磁石と金属片の量は、処理容器内容積の $20 \text{ vol} \% \sim 90 \text{ vol} \%$ が望ましい。 $20 \text{ vol} \%$ 未満では処理量が少なすぎて実用的でなく、 $90 \text{ vol} \%$ を越えると、効率よく金属皮膜を形成することができないおそれがあるからである。また、処理容器内に入れる磁石と金属片との比率は、容積比率（磁石／金属片）にして3以下が望ましい。容積比率が3を越えると、金属皮膜の形成に時間を要して実用的でないおそれがあるからである。また、処理時間は処理量にも依存するが、通常、1時間～10時間である。

【0013】上記の方法によって、金属片から生成される金属微粉を磁石表面に被着させ、金属皮膜を形成する。金属微粉が磁石表面に被着する現象は、一種のメカノケミカル的反応であると考えられ、金属微粉は磁石表面に強固に被着し、得られる金属皮膜は優れた耐食性を示す。十分な耐食性を確保する観点からは、その膜厚は $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。膜厚の上限は

【0014】なお、上記の方法によって磁石表面に金属皮膜を形成した後、熱処理することによって、磁石表面と金属皮膜との密着性を高めることもできる。熱処理はこの段階で行ってもよいが、後述する金属酸化皮膜を形成するための熱処理によっても同様の効果を得ることができる。熱処理の温度は、 500°C を越えると、磁石の磁気特性の劣化を招くおそれや、金属皮膜が溶解して

【0015】次に、形成した金属皮膜の上に金属酸化皮膜の原料となる金属化合物の加水分解反応と重合反応によって得られるゾル液を塗布し、熱処理して金属酸化皮膜を形成する方法について説明する。

【0016】金属酸化皮膜は、単一の金属酸化成分からなる皮膜であってもよいし、複数の金属酸化成分からなる複合皮膜であってもよい。金属酸化成分としては、たとえば、Al酸化物、Si酸化物、Zr酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化成分が挙げられる。単一の金属酸化成分からなる皮膜のうち、Si酸化皮膜（ SiO_x 皮膜： $0 < x \leq 2$ ）は、皮膜を形成するためのゾル液が他の金属酸化皮膜を形成するためのゾル液に比べて安定である点や、他の金属酸化成分からなる皮膜を形成する場合に比べて低温で形成できるので、磁石の磁気特性に対する影響を少なくすることができる点において都合がよい。Zr酸化皮膜（ ZrO_x 皮膜： $0 < x \leq 2$ ）は耐食性に加

えて耐アルカリ性にも優れている点において都合がよい。また、下地層となる金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む金属酸化皮膜であれば（たとえば、Al皮膜の上にAl酸化皮膜（ Al_2O_3 皮膜： $0 < x \leq 3$ ）を形成した場合）、金属皮膜と金属酸化皮膜との界面での密着性がより強固なものになる点において都合がよい。複数の金属酸化成分からなる複合皮膜としては、Si-Al複合酸化皮膜（ $\text{SiO}_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_y$ 皮膜： $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 3$ ）や、Si-Zr複合酸化皮膜（ $\text{SiO}_x \cdot \text{ZrO}_y$ 皮膜： $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ ）や、Si-Ti複合酸化皮膜（ $\text{SiO}_x \cdot \text{TiO}_y$ 皮膜： $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ ）などが挙げられる。Si酸化成分を含む複合皮膜は、ゾル液が比較的安定である点や、比較的低温で形成できるので、磁石の磁気特性に対する影響を少なくすることができる点において都合がよい。Zr酸化成分を含む複合皮膜は、耐アルカリ性にも優れている点において都合がよい。また、下地層となる金属皮膜の金属成分と同一の金属成分を含む複合皮膜であれば（たとえば、Al皮膜の上にSi-Al複合酸化皮膜を形成した場合やTi皮膜の上にSi-Ti複合酸化皮膜を形成した場合）、金属皮膜と複合皮膜との界面での密着性がより強固なものになる点において都合がよい。

【0017】ゾルーゲル成膜法に用いるゾル液は、金属酸化皮膜の構成源となる金属化合物、触媒、安定化剤、水などを有機溶媒中で調整し、金属化合物の加水分解反応や重合反応などによって得られるコロイドが分散した溶液である。

【0018】金属酸化皮膜の構成源となる金属化合物としては、金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどのアルコキシド（一部のアルコキシル基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい）、金属のシュウ酸塩、酢酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩などのカルボン酸塩、金属とアセチルアセトナートなどとのキレート化合物、さらには金属の硝酸塩や塩化物に代表される無機塩などを用いることができる。ゾル液の安定性やコストなどを考慮すると、たとえば、Al酸化皮膜を形成する際に用いられるAl化合物やZr酸化皮膜を形成する際に用いられるZr化合物の場合は、AlやZrのプロポキシドやブトキシドなど炭素数が3～4のアルコキシル基を有するアルコキシド、金属の酢酸塩やオクチル酸塩などのカルボン酸塩を用いることが望ましい。Si酸化皮膜を形成する際に用いられるSi化合物の場合は、Siのメトキシド、エトキシド、プロポキシドなど炭素数が1～3のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが望ましい。Ti酸化皮膜を形成する際に用いられるTi化合物の場合は、Tiのエトキシド、プロポキシド、ブトキシドなど炭素数が2～4のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが

望ましい。

【0019】複合酸化物皮膜を形成する際には、複数の金属化合物を混合して用いることができる他、金属複合アルコキシドなどの金属複合化合物を単独で、また、金属化合物と混合して用いることもできる。たとえば、 $Si-AI$ 複合酸化物皮膜を形成する際には、 $Si-O-AI$ 結合を有し、炭素数が1～4のアルコキシ基（一部のアルコキシ基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい）を有する $Si-AI$ 複合アルコキシドなどの $Si-AI$ 複合化合物を用いることができる。このような化合物としては、具体的には、 $(H_3CO)_3-Si-O-AI-(OCH_3)_2$ や、 $(H_5C_2O)_3-Si-O-AI-(OC_2H_5)_2$ などが挙げられる。

【0020】複数の金属化合物を用いて複合酸化物皮膜を形成する場合における各金属化合物の混合割合は特段限定されるものではなく、所望する複合酸化物皮膜の成分割合に応じて決定すればよい。たとえば、 AI 皮膜の上に、 $Si-AI$ 複合酸化物皮膜を形成する場合、 $Si-AI$ 複合酸化物皮膜中に含まれる Si と AI の合計モル数に対する AI のモル数（ $AI/Si+AI$ ）が0.001以上（モル比）になるように、 Si 化合物と AI 化合物を混合して用いたり、 Si 化合物と $Si-AI$ 複合化合物を混合して用いたりすることが望ましい。このような混合割合にすることによって、 Si 酸化物皮膜における優れた特性（ゾル液が比較的安定であることや、比較的低温で皮膜を形成することができること）を維持しつつ、 AI 皮膜との界面での反応性を向上することができる。なお、後述する、金属皮膜表面にゾル液を塗布した後の熱処理を150℃以下で行う場合は、上記のモル比は0.5以下が望ましく、100℃以下で行う場合は、上記のモル比は0.2以下が望ましい。 AI の混合割合が増加するほど、熱処理温度を高くする必要があるからである。

【0021】ゾル液に対する金属化合物の配合割合は、0.1wt%～20wt%（金属酸化物換算（たとえば、 Si 化合物の場合は SiO_2 換算、 Si 化合物+ AI 化合物の場合は $SiO_2+Al_2O_3$ 換算））の範囲が望ましい。配合割合が0.1wt%未満では十分な膜厚の皮膜を得るためには過度の回数の成膜工程を必要とするおそれがあるからである。また、20wt%を超えればゾル液の粘性が高くなることによって皮膜の形成が困難になるおそれがあるからである。

【0022】触媒としては、酢酸、硝酸、塩酸などの酸を単独で、または混合して用いることができる。適正添加量は調製するゾル液の水素イオン濃度で規定され、ゾル液がpH2～5になるように添加することが望ましい。pHが2未満や5を超えると、皮膜形成に適したゾル液を調製するに際しての加水分解反応や重合反応などを制御できないおそれがあるからである。

【0023】ゾル液を安定化させるために必要に応じて使用される安定化剤は、使用する金属化合物の化学的安定性に応じて適宜選択されるものであるが、アセチルアセトンをはじめとするβ-ジケトン、アセト酢酸エチルをはじめとするβ-ケト酸エステルなど、金属とキレート形成するような化合物が望ましい。安定化剤の配合量は、たとえば、β-ジケトンを用いる場合、モル比（安定化剤/金属化合物）で2以下が望ましい。モル比が2を越えると、ゾル液調製時の加水分解反応や重合反応などを阻害するおそれがあるからである。

【0024】ゾル液中に含まれる水の供給は、直接供給であっても、たとえば、溶媒にアルコールを用いた場合にカルボン酸とのエステル化反応で生成する水を利用するといったような化学反応を用いた間接的な供給であっても、大気中の水蒸気を利用するといった方法であってもよい。水をゾル液中に直接、または間接的に供給する場合の水/金属化合物のモル比は100以下が望ましい。モル比が100を超えるとゾル液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0025】有機溶媒は、ゾル液の成分となる金属化合物、触媒、安定化剤、水をすべて均一に溶解し、かつ得られたコロイドを均一に分散させるものであれば限定されるものではなく、たとえば、エタノールに代表される低級アルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルに代表される炭化水素エーテルアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテートに代表される炭化水素エーテルアルコールの酢酸エステル、エトキシエチルアセテートに代表される低級アルコールの酢酸エステル、酢酸エチルに代表される低級アルコールの酢酸エステル、アセトンに代表されるケトンなどが使用できるが、処理時の安全性やコストの点から、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどの低級アルコールを単独で、または混合して用いることが望ましい。

【0026】ゾル液の粘度は、ゾル液に含まれる各種成分の組み合わせにもよるが、一般的に20cP未満とすることが望ましい。20cPを超えると、均一な皮膜形成が困難になり、熱処理時にクラックが発生するおそれがあるためである。

【0027】なお、ゾル液の調整時間や調整温度は、ゾル液に含まれる各種成分の組み合わせによるが、通常、調整時間は1分～72時間、調整温度は0℃～100℃である。

【0028】ゾル液の金属皮膜表面への塗布方法としては、ディップコーティング法、スプレー法、スピコート法などを用いることができる。

【0029】金属皮膜表面にゾル液を塗布した後、熱処理を行う。該処理の温度は少なくとも有機溶媒を蒸発させるだけの温度が必要であり、たとえば、有機溶媒としてエタノールを用いた場合には、その沸点である80℃

が必要である。一方、焼結磁石の場合、熱処理温度が500℃を越えると、磁石の磁気特性の劣化を招くおそれや、金属皮膜が溶解してしまうおそれがある。したがって、熱処理温度は80℃～500℃が望ましいが、熱処理後の冷却時におけるクラックの発生を極力防止するという観点からは80℃～250℃がより望ましい。また、ボンド磁石の場合、熱処理の温度条件は使用する樹脂の耐熱温度を考慮して設定しなければならない。たとえば、エポキシ系樹脂やポリアミド系樹脂を用いたボンド磁石の場合、熱処理温度は、これらの樹脂の耐熱温度を考慮して、80℃～200℃とすることが望ましい。なお、通常、熱処理時間は1分～1時間である。

【0030】上記の方法によれば、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜を得ることができる。なお、たとえば、Si-Al複合酸化物皮膜の場合、その構造は、Si成分が豊富な皮膜の場合、Si-O-Si結合とSi-O-Al結合を多く含み、Al成分が豊富な場合、Al-O-Al結合とSi-O-Al結合を多く含む。皮膜中の両成分の存在割合は、上記の金属化合物の混合割合によって決定される。

【0031】また、上記の方法によれば、金属酸化物皮膜は金属化合物や安定化剤に起因するCを含有する。Cを含有することによって、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜が得られやすくなるが、その含量は50ppm～1000ppm(wt/wt)であることが望ましい。Cの含量が50ppm未満では皮膜にクラックが生成することがあり、Cの含量が1000ppmを越えると皮膜の緻密化が十分に起こらないおそれがあるからである。

【0032】上記の方法によって得られる金属酸化物皮膜は、膜厚が0.01μm以上であれば優れた耐食性を有している。上記の方法によって形成する皮膜の膜厚の上限は限定されるものではないが、磁石自体の小型化に基づく要請や自動車用モータなどのように温度変化が大きな部品に組み込まれた場合の耐久性を確保する観点から、10μm以下、望ましくは5μm以下、より望ましくは1μm以下の膜厚を有する皮膜を形成するのに適している。なお、必要に応じて、金属皮膜表面へのゾル液の塗布、それに続く熱処理を複数回繰り返して行ってもよいことはいふまでもない。

【0033】金属皮膜の上に金属酸化物皮膜を形成する前工程として、ショットピーニング(硬質粒子を衝突させることによって表面を改質する方法)を行ってもよい。ショットピーニングを行うことによって、金属皮膜の平滑化を行い、薄膜でも優れた耐食性を有する金属酸化物皮膜を形成しやすくなることができ。ショットピーニングに用いる粉末としては、形成した金属皮膜の硬度と同等以上の硬度のものが望ましく、たとえば、スチールボールやガラスビーズなどのようなモース硬度が3以上の球状硬質粉末が挙げられる。該粉末の平均粒度が

30μm未満では金属皮膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要する。一方、3000μmを越えると表面粗度が荒くなりすぎて仕上がり面が不均一となるおそれがある。したがって、該粉末の平均粒径は30μm～3000μmが望ましく、40μm～2000μmがより望ましい。ショットピーニングにおける噴射圧は1.0kg/cm²～5.0kg/cm²が望ましい。噴射圧が1.0kg/cm²未満では金属皮膜に対する押圧力が小さくて処理に時間を要し、噴射圧が5.0kg/cm²を越えると金属皮膜に対する押圧力が不均一になって表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。ショットピーニングにおける噴射時間は1分～1時間が望ましい。噴射時間が1分未満では全表面に対して均一な処理ができないおそれがあり、1時間を越えると表面粗度の悪化を招くおそれがあるからである。

【0034】本発明において用いられるFe-B-R系永久磁石における希土類元素(R)は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが望ましい。また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタルやジウムなど)を入手上の便宜などの理由によって用いることもできる。Fe-B-R系永久磁石におけるRの含量は、10原子%未満では結晶構造がα-Feと同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高い保磁力(iHc)が得られず、一方、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、Rの含量は組成の10原子%～30原子%であることが望ましい。

【0035】Feの含量は、65原子%未満ではBrが低下し、80原子%を超えると高いiHcが得られないので、65原子%～80原子%の含有が望ましい。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなく温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20%を超えると、磁気特性が劣化するので望ましくない。Co置換量が5原子%～15原子%の場合、Brは置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るのに望ましい。

【0036】Bの含量は、2原子%未満では菱面体構造が主相となり、高いiHcは得られず、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなり、Brが低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、2原子%～28原子%の含有が望ましい。また、磁石の製造性の改善や低価格化のために、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち、少なくとも1種、合計で2.0wt%以下を含有していてもよい。さらに、Bの一部を30wt%以下のCで置換することによって、磁石の耐食性を改善することができる。

【0037】さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種の添加は、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化に効果がある。なお、その添加量は、最大エネルギー積(BH)maxを20MGOe以上とするためには、Brが少なくとも9kG以上必要となるので、該条件を満たす範囲で添加することが望ましい。なお、Fe-B-R系永久磁石には、R、Fe、B以外に工業的生産上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0038】また、本発明において用いられるFe-B-R系永久磁石は、平均結晶粒径が1μm~80μmの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%~50%の非磁性相(酸化物相を除く)を含むことを特徴とする。該磁石は、iHc≥1kOe、Br>4kG、(BH)max≥10MGOeを示し、(BH)maxの最大値は25MGOe以上に達する。

【0039】なお、本発明の金属酸化物皮膜の上に、更に別の皮膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、金属酸化物皮膜の特性を増強・補完したり、さらなる機能性を付与したりすることができる。

【0040】

【実施例】たとえば、米国特許4770723号公報に記載されているようにして、公知の鋳造インゴットを粉砕し、微粉砕後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって得られた17Nd-1Pr-75Fe-7B組成の23mm×10mm×6mm寸法の焼結磁石(以下「磁石体試験片」と称する)を用いて以下の実験を行った。以下の実験において、金属皮膜の膜厚は蛍光X線膜厚計を用いて測定した。金属酸化物皮膜の膜厚は破断面の電子顕微鏡観察により測定した。金属酸化物皮膜中のC量はグロー放電質量分析装置を用いて測定した。金属酸化物皮膜の構造はX線回折装置を用いて解析した。なお、本発明はFe-B-R系焼結磁石への適用に限られるものではなく、Fe-B-R系ボンド磁石に対しても適用できるものである。

【0041】実験例1：150個の磁石体試験片(見かけ容量0.5l、重量1.6kg)と直径0.8mm、長さ1mmの短円柱状Al片(見かけ容量20l、重量100kg)を容積50lの振動バレル装置の処理室に投入し(合計投入量は処理室内容積の40vol%)、振動数60Hz、振動振幅1.8mmの条件にて乾式的に処理を5時間行い、磁石表面にAl皮膜を形成した。得られたAl皮膜の膜厚は0.05μmであった。ゾル液を、表1に示すAl化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表3に示

す引き上げ速度でAl皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にAl酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(Al₂O_x皮膜：0<x≤3)の膜厚は1μmであった。皮膜中のC量は450ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Al酸化物皮膜を有する磁石を、温度80℃×相対湿度90%の高温高湿条件下にて300時間放置し、耐食性加速試験を行った。試験前後の磁気特性ならびに試験後の外観変化状況を表4に示す。結果として、得られた磁石は、高温高湿条件下に長時間放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、変性アクリレート系接着剤(製品番号・ハードロックG-55：電気化学工業社製)を用いて、得られた磁石を鋳鉄製の治具に接着し、24時間放置後にアムスラー試験機にて圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、331kg重/cm²という優れた値を示した。

20 【0042】実験例2：実験例1で得られた、磁石表面に0.05μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表1に示すSi化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表3に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO_x皮膜：0<x≤2)の膜厚は0.8μmであった。皮膜中のC量は450ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表4に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。また、別の実験として、実施例1と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定したところ、274kg重/cm²という優れた値を示した。

30 【0043】実験例3：実験例1で得られた、磁石表面に0.05μmのAl皮膜を有する磁石に対し、表1に示すZr化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表3に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にZr酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(ZrO_x皮膜：0<x≤2)の膜厚は1μmであった。皮膜中のC量は450ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Zr酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表4に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0044】実験例4：実験例1で得られた、磁石表面に0.05 μ mのAl皮膜を有する磁石に対し、表1に示すTi化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表3に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にTi酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(TiO₂皮膜：0<x \leq 2)の膜厚は1 μ mであった。皮膜中のC*

	金属化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例1	アルミニウムブトキシド	塩酸	なし	2-メトキシエタノール
実験例2	ジメチルジエトキシシラン	塩酸	なし	エタノール
実験例3	オクチル酸ジルコニウム	塩酸	なし	イソプロピルアルコール
実験例4	チタニウムイソプロポキシド	硝酸	なし	エタノール

*量は320ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Ti酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表4に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0045】

【表1】

【0046】

※ ※ 【表2】

	金属化合物の 配合割合(wt%)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/金属化合物	安定化剤/金属化合物	水/金属化合物		
実験例1	1(注1)	0.005	0	0(注5)	2.0	2.4
実験例2	1(注2)	0.005	0	20	1.5	2.3
実験例3	2(注3)	0.005	0	0(注5)	1.8	2.6
実験例4	3(注4)	0.002	0	1	2.1	2.1

(注1) Al₂O₃換算

(注2) SiO₂換算

(注3) ZrO₂換算

(注4) TiO₂換算

(注5) 大気中水蒸気利用

【0047】

★ ★ 【表3】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実験例1	5	250°C×10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し
実験例2	5	150°C×10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し
実験例3	5	250°C×10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し
実験例4	5	250°C×10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し

【0048】

☆ ☆ 【表4】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	IHC(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	Br(kG)	IHC(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	
実験例1	11.4	18.6	30.8	11.4	18.4	29.9	変化無し
実験例2	11.4	18.6	30.8	11.4	18.3	29.8	変化無し
実験例3	11.4	18.6	30.8	11.3	18.4	29.8	変化無し
実験例4	11.5	18.5	30.8	11.3	18.3	29.7	変化無し
比較例1	11.3	18.7	30.5	10.4	15.6	27.3	局部発錆
比較例2	11.4	18.6	30.8	10.0	15.2	26.5	全面激しく発錆

【0049】比較例1：磁石体試験片を脱脂、酸洗後、亜鉛4.6g/l、リン酸塩17.8g/lからなる浴温70°Cの処理液に浸漬し、磁石表面に膜厚1 μ mのリン酸塩皮膜を形成した。得られた磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表4に示す。結果として、得られた磁石は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0050】比較例2：磁石体試験片に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表4に示す。結果として、磁石体試験片は、磁気特性の劣化と発錆を招いた。

【0051】実験例5：実験例1で得られた、磁石表面に0.05 μ mのAl皮膜を有する磁石に対し、表5に

示すSi化合物、Al化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表6に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表7に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってAl皮膜の上にSi-Al複合酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜(SiO₂・Al₂O₃皮膜：0<x \leq 2・0<y \leq 3)の膜厚は0.9 μ mであった。皮膜中のC量は290ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Al皮膜を介して、Si-Al複合酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表8に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

また、別の実験として、実施例1と同一条件の圧縮せん断試験を行い、得られた磁石のせん断接着強度を測定した。

たところ、323kg重/cm²という優れた値を示した。【0052】

【表5】

	Si化合物	Al化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例5	ジメチルジエトキシシラン	Si-Al複合アルコキシド(注1)	塩酸	なし	エタノール

(注1) (H₃C₂O)₃SiOAl(OC₂H₅)₂で表される化合物

【0053】

※ ※ 【表6】

	金属化合物の配合割合 (wt% SiO ₂ +Al ₂ O ₃ 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		Al/Si+Al	触媒/金属化合物	水/金属化合物		
実験例5	1	0.2	0.005	10	1.7	2.6

【0054】

★ ★ 【表7】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実験例5	5	100℃×10min	(引き上げ-熱処理)5回繰り返す

【0055】

☆ ☆ 【表8】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	
実験例5	11.4	18.6	30.6	11.4	16.3	29.8	変化無し

【0056】実験例6：30個の磁石体試験片（見かけ容量0.11、重量0.32kg）と直径0.8mm、長さ1mmの短円柱状Sn片（見かけ容量21、重量11kg）を容積3.5lの振動バレル装置の処理室に投入し（合計投入量は処理室内容積の60vol%）、振動数60Hz、振動振幅1.5mmの条件にて乾式的に処理を5時間行い、磁石表面にSn皮膜を形成した。得られたSn皮膜の膜厚は0.4μmであった。ゾル液を、表9に示すSi化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表10に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表11に示す引き上げ速度でSn皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってSn皮膜の上にSi酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜（SiO_x皮膜：0<x≤2）の膜厚は0.3μmであった。皮膜中のC量は350ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Sn皮膜を介して、Si酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表12に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0057】実験例7：150個の磁石体試験片（見かけ容量0.51、重量1.6kg）と直径1mm、長さ1mmの短円柱状Zn片（見かけ容量201、重量100kg）を容積50lの振動バレル装置の処理室に投入し（合計投入量は処理室内容積の40vol%）、振動数60Hz、振動振幅1.8mmの条件にて乾式的に処理を5時間行い、磁石表面にZn皮膜を形成した。得られたZn皮膜の膜厚は0.2μmであった。ゾル液を、

表9に示すSi化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表10に示す組成、粘度およびpHで調整し、ディップコーティング法にて、表11に示す引き上げ速度でZn皮膜を有する磁石に塗布し、熱処理を行ってZn皮膜の上にSi酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜（SiO_x皮膜：0<x≤2）の膜厚は0.7μmであった。皮膜中のC量は450ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Zn皮膜を介して、Si酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表12に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0058】実験例8：実験例7で得られた、磁石表面に0.2μmのZn皮膜を有する磁石に対し、表9に示すZr化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表10に示す組成、粘度およびpHのゾル液を調整し、ディップコーティング法にて、表11に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行ってZn皮膜の上にZr酸化物皮膜を形成した。得られた皮膜（ZrO_x皮膜：0<x≤2）の膜厚は0.6μmであった。皮膜中のC量は140ppmであった。皮膜の構造は非晶質であった。上記の方法で得られた、磁石表面に、Zn皮膜を介して、Zr酸化物皮膜を有する磁石に対して、実験例1と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表12に示す。結果として、得られた磁石は、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0059】

【表9】

17		18		
	金属化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実験例6	テトラメトキシシラン	硝酸	なし	エタノール
実験例7	ジメチルジエトキシシラン	塩酸	なし	エタノール
実験例8	ジルコニウムブトキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+イソプロピルアルコール

【0060】

* * 【表10】

	金属化合物の 配合割合(wt%)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/金属化合物	安定化剤/金属化合物	水/金属化合物		
実験例6	10(注1)	0.001	0	1	1.8	3.2
実験例7	1(注1)	0.005	0	20	1.5	2.3
実験例8	5(注2)	2	1.5	1	1.7	3.8

(注1) SiO₂換算(注2) ZrO₂換算

【0061】

* * 【表11】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実験例6	10	100°C × 20min	
実験例7	5	150°C × 10min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し
実験例8	5	350°C × 20min	(引き上げ→熱処理)5回繰り返し

【0062】

* * 【表12】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	
実験例6	11.4	18.4	30.4	11.3	18.3	29.8	変化無し
実験例7	11.3	18.5	30.5	11.3	18.4	29.9	変化無し
実験例8	11.4	18.5	30.6	11.3	18.4	29.8	変化無し

【0063】

【発明の効果】本発明の、耐食性皮膜を有するFe-B-R系永久磁石の製造方法によれば、めっき処理や六価クロムを用いる処理などを行うことなく、簡易に、低コストで、磁石との密着性に優れ、温度80°C×相対湿度☆

☆90%の高温高湿条件下に長時間放置しても磁気特性が劣化することなく、安定した高い磁気特性を発揮させることができる耐食性皮膜を磁石表面に形成することが可能であり、耐食性に優れたFe-B-R系永久磁石を提供することができる。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平10-303731
 (32)優先日 平成10年10月26日(1998. 10. 26)
 (33)優先権主張国 日本(JP)
 (31)優先権主張番号 特願平10-349915
 (32)優先日 平成10年12月9日(1998. 12. 9)
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 菊井 文秋
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
 Fターム(参考) 4K018 AA27 FA23 FA24 FA27 KA45
 KA58
 5E040 AA04 AA20 BC01 CA01 HB14
 HB15 NN05
 5E062 CD04 CE01 CG07